

КОРРЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ С ПОЗИЦИЙ ЭНЕРГОДИНАМИКИ

Д.т.н., проф. В.Эткин

Показана возможность построения термодинамики на принципиально новой методологической основе, ориентированной на неравновесные системы, не нуждающейся в гипотезах и постулатах, не опирающейся на модельные представления о строении вещества и признающей опыт единственно надежным фундаментом современного естествознания.

Введение. Современная термодинамика давно переросла первоначальные рамки теории тепловых машин и превратилась в весьма общий макрофизический метод исследования реальных физико-химических процессов в их неразрывной связи с тепловой формой движения. Однако в основе ее по-прежнему лежит понятийная система равновесной термодинамики (термостатики), которой чужды идеи переноса, и ее математический аппарат, переходящий в неравенства при рассмотрении необратимых процессов. Нередко даже в современных руководствах по термодинамике построение ее начинается с изложения теории идеальных циклов и идеальных газов в качестве их рабочих тел. Такая «идеализация в квадрате» в самих основаниях теории не могла не создавать трудностей для ее понимания и последующих обобщений термодинамики на поливариантные системы, в которых протекают реальные (неравновесные) процессы [1].

Главным достоинством классической термодинамики всегда была возможность получения огромного множества следствий, относящихся к различным явлениям, на основе небольшого числа первичных принципов (начал), подтвержденных многовековым опытом; отсутствие необходимости в модельных представлениях о микроструктуре вещества и молекулярном механизме явлений, не поддающихся экспериментальному изучению. Не случайно А.Эйнштейн отозвался о ней как о «единственной физической теории общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)» [2].

Однако по мере расширения сферы применимости термодинамики не раз оказывалось невозможным уложить новые опытные факты и явления в «прокрустово ложе» ее старой понятийной и концептуальной системы. Так было еще в середине XIX столетия в связи с распространением механической теории теплоты Р. Клаузиусом на всю Вселенную и его выводом неизбежности ее «тепловой смерти» [3].

В конце XIX столетия значительные трудности возникли в связи с попытками термодинамического анализа процессов изменения состава в гетерогенных системах (при диффузии, химических реакциях, фазовых переходах и т.п.). Часть этих трудностей была преодолена Дж. Гиббсом путем представления закрытой системы как совокупности открытых равновесных подсистем (фаз и компонентов), что позволило свести внутренние процессы изменения состава системы к процессам внешнего массообмена [4]. Однако некоторые из этих трудностей сохранились до сих пор и проявляются, в частности, в безуспешных попытках термодинамического разрешения «парадокса Гиббса» – вывода о скачкообразном возрастании энтропии при смешении невзаимодействующих газов и о независимости этого скачка от природы и степени различия этих газов [5].

В XX столетии парадоксальная ситуация возникла в связи с ее приложением к релятивистским тепловым машинам (с быстро движущимися источниками тепла). Она проявилась в виде утверждения о достижимости в них КПД более высокого, чем у обратимой машины Карно в том же интервале температур [6] и в признании неоднозначности релятивистских преобразований ряда термодинамических величин [7]. Несколько позже не менее парадоксальная ситуация возникла при попытках термодинамического описания систем ядерных магнитов (спиновых систем) с инверсной заселенностью энергетических уровней. Введение для таких состояний понятия отрицательной абсолютной температуры привело исследователей к выводу о возможности полного превращения в таких системах теплоты в работу и невозможности, напротив, полного превращения работы в теплоту, т.е. к

«инверсии» основополагающего для термодинамики принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода [8].

Не избежала этой участи и теория необратимых процессов (ТНП), созданная путем экстраполяции классической термодинамики на неравновесные системы с протекающими в них необратимыми (нестатическими) процессами. Трудности возникли прежде всего из-за необходимости внесения в термодинамику изначально чуждых ей идей переноса и в связи с неизбежным переходом уравнений термодинамики в неравенства. Еще более серьезные препятствия возникли при попытках обобщения ТНП на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, где нарушаются соотношения взаимности Онсагера–Казимира [9] и становится несправедливым ее основополагающий принцип минимального производства энтропии [10].

Попытки преодолеть эти трудности путем замены законов термодинамики постулатами привели к утрате главного достоинства классического термодинамического метода – непреложной справедливости ее следствий. Вернуть это достоинство можно путем построения «постклассической» термодинамики как следствия более общей феноменологической (опирающейся на опыт) теории переноса и преобразования любых форм энергии, названной нами для краткости энергодинамикой [11].

1. Методологические особенности энергодинамики.

Энергодинамика изучает общие закономерности процессов переноса и преобразования любых форм энергии независимо от их принадлежности к той или иной области знания. Ее отличает системный подход, требующий изучения объекта исследования по принципу «от целого к части», т.е. рассмотрения его как единого неравновесного целого; отказ от идеализации процессов и систем, выраженной в понятиях «обратимый», «идеальный», «равновесный», «квазистатический» и т.д.; исключение гипотез и постулатов из оснований теории и явный учет в ее основных уравнениях времени, скорости, диссипации и производительности реальных процессов.

Отличны и принципы построения энергодинамики. Другие дисциплины, изучающие динамику процессов, начинают изложение с описания существующих представлений об объекте исследования и его специфических свойств. В частности, построение термодинамики обычно начинается с описания свойств идеальных и реальных газов и паров с привлечением чуждых ее методу соображений молекулярно-кинетических и статистических теорий, а начала подаются в виде набора постулатов в формулировке видных ученых, акцентировавших внимание на той или иной стороне явления. После этого утверждения о последовательно феноменологическом и дедуктивном характере термодинамического метода воспринимаются как необоснованные, тем более что справедливость этих формулировок не раз подвергалась сомнению и отрицанию.

В противоположность этому, энергодинамика строится не на основе начал, а исходя из вполне очевидных положений, имеющих статус аксиом. Основной из них является «*аксиома различимости*» процессов, отражающая факт существования процессов, каждый из которых вызывает специфические, феноменологически отличимые и несводимые к другим изменения состояния исследуемой системы. Исходя из нее, доказывается теорема, согласно которой число независимых аргументов (координат) энергии системы \mathcal{E} равно числу независимых процессов, протекающих в ней. Тем самым устанавливается *необходимое* и *достаточное* число координат состояния исследуемой системы – параметров, изменение которых является признаком протекания того или иного процесса. Это придает энергии системы \mathcal{E} смысл наиболее общей функции состояния и позволяет построить математическую модель теории, применимой к любым процессам, для которых удастся найти такие координаты [12].

Все дополнительные сведения, позволяющие выделить конкретную исследуемую систему из множества других, привлекаются энергодинамикой "со стороны" (из опыта) в качестве «условий однозначности» [13]. Независимость самого математического аппарата

теории от этих условий придает ей большую общность, превращая эргодинамику в универсальный метод исследования процессов переноса и преобразования энергии.

Поясним сказанное на достаточно общем примере пространственно неоднородной системы со многими степенями свободы. Одной из главных особенностей такой «поливариантной» системы является протекание в ней внутренних процессов переноса экстенсивных параметров Θ_i (энтропии S , массы M , заряда Z , числа молей k -х веществ N_k , их импульса \mathbf{P}_k и т.п.) в результате чего их плотности ρ_i в различных частях системы изменяются противоположным образом по сравнению со средней величиной. Такие процессы всегда неравновесны, даже если они *квазистатичны* (бесконечно медленны). Поэтому для их описания требуются специфические параметры пространственной неоднородности, которые характеризовали бы удаление системы от внутренне равновесного (однородного) состояния. Такие параметры были введены нами впервые ещё в рамках термодинамики неравновесных процессов (1991) [14]. Ими являются моменты распределения $\mathbf{Z}_i = \Theta_i \Delta \mathbf{R}_i$, выражающиеся произведением переносимой величины Θ_i на вектор смещения её центра $\Delta \mathbf{R}_i$ относительно равновесного положения. Это смещение может быть вызвано как его удлинением $d\mathbf{r}_i = \mathbf{e}_i dR_i$ при сохранении направления \mathbf{e}_i , так и поворотом на пространственный угол ϕ_i в плоскости вращения, образованной векторами \mathbf{R}_i и \mathbf{e}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) [15]. Это означает, что полная энергия неоднородной системы \mathcal{E} является в общем случае функцией утроенного (по сравнению с равновесной системой) числа экстенсивных переменных $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{r}_i, \phi_i)$, а её полный дифференциал принимает вид:

$$d\mathcal{E} \equiv \sum_i \Psi_i d\Theta_i - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{r}_i - \sum_i \mathbf{M}_i \cdot d\phi_i . \quad (1)$$

где $\Psi_i \equiv (\partial \mathcal{E} / \partial \Theta_i)$ – усредненные по объему системы обобщенные потенциалы типа абсолютной температуры T , давления p , химического потенциала k -го вещества μ_k , электрического потенциала системы ϕ и т.п.; $\mathbf{F}_i \equiv -(\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{r}_i)$ – обобщенные силы в их обычном (ньютоновском) понимании, порожденные неоднородностью полей обобщенных потенциалов ψ_i ; $\mathbf{M}_i \equiv -(\partial \mathcal{E} / \partial \phi_i)$ – крутящие моменты, вызывающие переориентацию векторов \mathbf{r}_i .

Члены первой суммы выражения (1) в отсутствие диссипации характеризуют работу объемной деформации (расширения или сжатия) равновесной системы как целого, теплообмен и массообмен её с окружающей средой, диффузию k -х веществ через её границы, электризацию системы (внесение в нее электрического заряда), поступательное и вращательное ускорение её как целого и т.д., т.е. воздействия, не нарушающие внутреннего равновесия в системе. Частным случаем (1) является аналитическое выражение 1-го и 2-го начал классической термодинамики

$$dU = TdS - pdV , \quad (2)$$

где U, S, V – внутренняя энергия, энтропия и объем равновесной термомеханической системы; T, p – её абсолютная температура и давление.

Вторая сумма выражения (1), напротив, относится к неравновесной (пространственно неоднородной) системе и характеризует работу, совершаемую возникающими в ней внутренними силами \mathbf{F}_i . Эти силы обусловлены наличием в системе градиентов температуры, давления, химических, электрических и т.п. потенциалов ψ_i , обуславливая тем самым способность системы совершать полезную внешнюю или внутреннюю работу W_i^T , связанную с перемещением объекта приложения силы на расстояние $d\mathbf{r}_i$. Наконец, третья сумма (1) характеризует работу, совершаемую крутящими моментами \mathbf{M}_i при переориентации системы (вектора \mathbf{r}_i) во внешних полях (её повороте на пространственный угол ϕ_i). Таким образом, выражение (1) описывает все три категории процессов, описываемых моментами \mathbf{Z}_i , каждая из которых имеет свою группу независимых переменных $(\Theta_i, \mathbf{r}_i, \phi_i)$. Первая из них, протекающая в условиях $\mathbf{r}_i = \text{const}$, состоит в равномерном изменении физической величины Θ_i во всех частях системы. Эти процессы напоминают *равномерное* выпадение осадков на неровную (в общем случае) поверхность. Их частным случаем являются равновесные (квазистатические) процессы теплообмена и объемной деформации, изучаемые классической термодинамикой. Процессы, характеризуемые вторым слагаемым, протекают в условиях постоянст-

ва параметров Θ_i и состоят в *перераспределении* экстенсивных параметров между частями (областями) неоднородной системы. Они сопровождаются уменьшением, например, энтропии S , массы M , числа молей k -х веществ N_k , их импульса \mathbf{P}_k или момента импульса \mathbf{L}_k в одних частях системы, и их увеличением – в других, т.е. *противонаправлены*. Третья сумма (1) характеризует процессы, связанные с изменением пространственной *ориентации* вектора $\Delta \mathbf{r}_i$. Таковы, например, процессы установления единой ориентации вращающихся тел, спиралей галактик или спинов элементарных частиц. Таким образом, в неоднородных системах наряду с равномерными процессами имеют место дополнительные процессы *перераспределения* и *переориентации*, независимыми координатами которых являются соответственно переменные Θ_i , \mathbf{r}_i и φ_i [15]. Конкретный смысл этих переменных выясняется при изучении того или иного конкретного процесса. Благодаря такой общности энергодинамика оказывается в состоянии исследовать процессы, относящиеся к области компетенции целого ряда фундаментальных дисциплин, изучающих динамику реальных процессов. В настоящей статье мы ограничимся приложением её к классической термодинамике.

2. Коррекция 1-го начала термодинамики.

Первое начало термодинамики Клаузиуса ввело в обиход новую функцию состояния, названную внутренней энергией $U = U(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n)$ [1]. Под ней понимается та часть полной энергии $\mathcal{E}(\Theta_i, \mathbf{r}_i, \varphi_i)$, которая не зависит от положения системы или ее движения относительно других тел и обусловлена исключительно внутренним движением частиц, составляющих систему. Изменение этой энергии происходит в результате теплообмена Q и совершенная неупорядоченной работы $W^{\text{н}}$ типа работы всестороннего расширения W_p , которая в отличие от механической работы не изменяет положения объекта приложения силы и внешней энергии системы. В тождестве (1) им соответствует первая сумма, которая с учетом принятого в термодинамике правила знаков (подведенное к системе тепло Q и совершенная ею работа W_p положительны), принимает вид¹⁾:

$$dU = dQ - dW_p. \quad (2)$$

Это уравнение отражает постоянство энергии изолированной системы ($U = \text{const}$) при Q , $W_p = 0$ и потому является одной из формулировок *закона сохранения энергии*. Однако это не обычный закон сохранения энергии при ее превращении из одной формы в другую. Члены правой части (2) представляют собой количественные меры процессы *обмена* энергией между системой и окружающей средой в одной и той же форме внутренней тепловой энергии и энергии упругой деформации (по принципу: обмениваться можно лишь тем, чем располагают партнеры). Иными словами, в отличие от 2-й и 3-й суммы (1) оно описывает лишь процессы *переноса*, но не *преобразования* энергии. Это обусловило не всеми осознаваемую ограниченность закона сохранения энергии в классической термодинамике, потребовавшую введения дополнительно её 2-го начала. К тому же и сам баланс энергии, характеризуемый уравнением (2), соблюдается только тогда, когда система находится в равновесии с окружающей средой. Действительно, в отсутствие, например, механического равновесия между системой и окружающей средой (когда давление в системе p не равно давлению в окружающей среде p_0), выражения TdS и pdV уже не определяет элементарный теплообмен dQ и элементарную работу расширения dW_p . В таком случае аналитическое выражение 1-го начала (2) переходит в неравенство:

$$dQ \neq dU + pdV. \quad (3)$$

¹⁾ Символ неполного дифференциала d применен здесь для обозначения элементарной теплоты Q работы W_p , которые зависят от пути процесса.

Это и является причиной, по которой 1-е начало в форме (2) справедливо лишь для полностью (внутренне и внешне) равновесных систем. Поскольку же под термодинамическим равновесием понимается состояние, характеризующееся прекращением каких бы то ни было макропроцессов, возникает несовместимость понятий равновесия и процесса, заложенных в само основание классической термодинамики. Это ограничило термодинамику классом квазистатических (бесконечно медленных) процессов. Тем самым термодинамике стали чужды понятия времени, скорости, силы и производительности процесса, характеризующие кинетику процесса. Классическая термодинамика стала по существу термостатикой.

Имеются и другие, далеко не всеми осознанные ограничения теории, основанной на понятии внутренней энергии. Дело в том, что «термодинамическими» могут быть только так называемые "простые" среды, в которых можно пренебречь дальнедействующими и поверхностными силами, поскольку их энергия не может быть приписана только одному из взаимодействующих тел. Отсюда следует ограничение на размеры термодинамической системы. Оно существует не только "сверху" (для систем галактических размеров, где невозможно пренебречь гравитационными силами), но и "снизу" (со стороны систем элементарных объемов), когда поверхностная энергия элементов может оказаться непренебрежимой [17]. Это обстоятельство также следовало бы учитывать исследователям, без каких-либо оговорок применяющим законы классической термодинамики к явлениям микро-и мегамира.

Еще более затруднительным становится выделение внутренней энергии в системах типа диэлектриков и магнетиков, находящихся во внешних силовых полях. Их внешняя энергия зависит не только от напряженности этих полей, но и от внутренних переменных (например, температуры). Последнее означает, что часть этой энергии является внутренней, что противоречит ее определению. Утрата эвристической ценности деления энергии на внешнюю и внутреннюю становится особенно очевидной это для изолированных систем типа Вселенной, для которых понятие внешней энергии лишено смысла. Однако окончательный приговор делению энергии на внешнюю и внутреннюю выносит теория относительности, с позиции которой вообще не существует энергии, которая бы не зависела от скорости системы.

Энергодинамика учитывает это, деля энергию не на внешнюю и внутреннюю, а на неупорядоченную и упорядоченную, изменения которых описываются соответственно членами 1-й и последующих сумм тождества (1). Последнее позволяет вернуть энергии ее простой и ясный физический смысл способности совершать любую (упорядоченную и неупорядоченную) работу, различая их по тому, связана ли она с преодолением результирующей силы или нет [12].

Далее, энергодинамика с самого начала признает невозможность сохранения равновесия в условиях протекания каких бы то ни было макропроцессов. Чтобы избежать возникновения при этом неравенств (3), она исходит не из уравнения баланса энергии (2), а из выражения полного дифференциала энергии системы $d\mathcal{E}$ в форме тождества (1), представляющем собой не что иное, как результат совместного определения основных величин, которыми оперирует энергодинамика. Как и любое тождество, основное соотношение (1) справедливо при любых значениях входящих в него параметров, не зависимо от того, чем вызвано их изменение – внешним энергообменом или внутренними (в том числе релаксационными) процессами. Благодаря этому оно применимо к *любым процессам* (как обратимым, так и необратимым). Естественно, что в силу неравенств (3) его члены уже не отражают внешний энергообмен системы, а характеризуют любые изменения соответствующей формы энергии, вызванные в том числе и внутренними процессами. Но зато сохраняется возможность исследовать процессы, не исключая из рассмотрения какую-либо (обратимую или необратимую) их составляющую, а также ввести в рассмотрение изолированные системы, для которых понятие внешнего энергообмена лишено смысла [14].

Более того, поскольку выражение (1) сохраняет силу и для нестатических процессов, оно позволяет без каких-либо дополнительных гипотез или постулатов обобщить термодинамику на нестатические процессы, вводя в нее понятия времени t , скорости $\mathbf{v}_i = d\mathbf{R}_i/dt$ и производительности (мощности) $N_i = dW_i/dt$ любого i -го процесса, а вслед за этим - и основополагающее для термодинамики необратимых процессов [9,10] понятие потока i -го энергоносителя $\mathbf{J}_i = \Theta_i \mathbf{v}_i$ как обобщенной скорости i -го процесса, а также термодинамической силы $\mathbf{X}_i = F/\Theta_i = -\text{grad}\psi_i$ как величины, характеризующей его интенсивность. Это придает энергодинамике способность объяснять причину возникновения того или иного процесса, его преобладание над другими и конечный результат, а также общность, достаточную для того, чтобы изучать на его основе разнообразные явления независимо от их принадлежности к той или иной области знания [16].

Наконец, то обстоятельство, что энергодинамика оперирует понятием полной энергии \mathcal{E} , устраняет еще одну причину ограниченности классической термодинамики, обусловленную понятием внутренней энергии U . Из самого ее определения следует, что равновесная система не может совершать полезной внешней (технической) работы W^t , т.е. является в действительности *анергией* (технически непригодной частью энергии). Это делает необходимым в дальнейшем вводить 2-е начало, постулирующее условия для превращения теплоты в работу. Таким условиями, как известно, являются наличие теплоисточника и теплоприемника, а также промежуточного рабочего тела, циркулирующего между ними. Энергодинамика, рассматривающая пространственно неоднородные среды, обходится без этого постулата и без рассмотрения циклов, получая те же следствия аналитическим путем.

3. Коррекция 2-го начала термодинамики.

Второе начало классической термодинамики ввело в научный обиход еще одну функцию состояния – энтропию S . Существование этой функции вытекало из *принципа исключения вечного двигателя 2-го рода* – тепловой машины, которая совершала бы полезную работу, используя тепло лишь одного источника с постоянной температурой. Р.Клаузиус обосновал существование энтропии S путем рассмотрения кругового интеграла от «приведенной теплоты» dQ/T , представлявшей собой отношение подведенной к идеальной циклической тепловой машине Карно элементарной теплоты dQ к её абсолютной температуре:

$$dS = dQ/T \text{ или } dQ = TdS. \quad (4)$$

Согласно (4), в обратимых (бездиссипативных) процессах параметр S возрастает при подводе элементарного количества тепла dQ и убывает при его отводе ($dQ < 0$), т.е. служит необходимым и достаточным признаком наличия теплообмена [3]. Таким образом, в обратимых процессах энтропия представляет собой координату теплообмена, т.е. величину, изменение которой является необходимым и достаточным признаком наличия теплообмена Q . Однако в последующем исследователи обнаружили в этом доказательстве ряд изъянов, вынудивших искать иные методы обоснования существования. Наиболее строгим в логическом и математическом отношении было признано доказательство, данное математиком К.Каратеодори в 1909 году [18]. В основу своей весьма сложной системы обоснования существования энтропии он положил аксиому «адиабатической недостижимости», обнаженная суть которой к утверждению того очевидного факта, *что обратимый теплообмен приводит к таким изменениям состояния, которые не могут быть достигнуты никаким другим также обратимым путем*. Легко видеть, что это положение является частным случаем *аксиомы различимости процессов*, согласно которой для каждого независимого процесса существует и может быть найден единственный независимый

параметр состояния, который изменяется при его протекании и остается неизменным в его отсутствие. Это позволяет кардинально упростить нахождение координаты более общего *теплопроцесса*, вызванного не только подводом тепла извне, но и выделением тепла в самой системе. Этот параметр Θ_T является результатом отнесения внутренней тепловой энергии U_T как той части внутренней энергии, которая связана с тепловым (хаотическим) движением частиц, составляющих систему, к ее абсолютной температуре T , и совпадает с энтропией Клаузиуса S с точностью до некоторой постоянной (которую, впрочем, можно положить равной нулю):

$$\Theta_T = U_T/T = S \quad (5)$$

Этот параметр играет по отношению к «связанной энергии» Гельмгольца TS ту же роль, что и импульс тела $M\mathbf{v}$ – по отношению к его кинетической энергии, и потому назван нами *термоимпульсом* (импульсом теплового движения, утратившим векторный характер вследствие его хаотической природы). Такое понимание энтропии исключает многие инсинуации, связанные с его вероятностной трактовкой, и непосредственно приводит к основополагающему для термодинамики необратимых процессов уравнению ее баланса:

$$dU_T/T = \bar{d}Q/T + \bar{d}Q^{\text{д}}/T = d_e S + d_s S, \quad (6)$$

где $d_e S = \bar{d}Q/T$ – обратимая часть изменения энтропии, обусловленная внешним теплообменом $\bar{d}Q$; $d_s S = \bar{d}Q^{\text{д}}/T \geq 0$ – необратимая часть изменения энтропии, обусловленная наличием внутренних источников тепла диссипации $Q^{\text{д}} \geq 0$.

Это выражение непосредственно указывает на необходимость различения формулировок 2-го начала, относящихся соответственно к обратимым и необратимым процессам – *принципов существования и возрастания энтропии* [19,20]. Более того, оно явно указывает на то, что энтропия возрастает только в тех процессах, которые связаны с выделением в системе тепла, а не с перестановкой местами частиц вещества и молекулярным хаосом (принцип Больцмана, 1911).

Чтобы сделать этот вывод особенно убедительным, рассмотрим произвольную термомеханическую систему, обладающую двумя степенями свободы: термической (обусловленной способностью к нагреву) и механической (обусловленной способностью к упругой деформации). Внутренняя энергия такой системы U как величина экстенсивная является, как известно, функцией двух экстенсивных аргументов: энтропии S и объема V , т.е. $U = U(S, V)$. Тогда, рассматривая энтропию S как обратную функцию $S = S(U, V)$, найдем, что в изолированных системах ($U, V = \text{const}$) энтропия в принципе не может изменяться, поскольку неизменными остаются все аргументы этой функции: $S_{\text{из}} = S(U, V) = \text{const}$ [21]. Отсюда следует, что *общих доказательств принципа возрастания энтропии в рамках равновесной термодинамики не может быть по самому существу дела*. Физически это довольно очевидно: в равновесной термомеханической системе не могут возникнуть процессы релаксации, приводящие к переходу упорядоченной энергии в хаотическую (к рассеянию энергии). Последнее означает, что принцип возрастания энтропии следует рассматривать только в рамках термодинамики необратимых процессов (ТНП), которая обладает по отношению к классической термодинамике известной самостоятельностью (Де Грот С.Р., 1964; Р.Хаазе, 1967). В неравновесных системах энтропия становится функцией векторов смещения \mathbf{r}_i и координат химических реакций ξ_r , которые самопроизвольно изменяются при протекании в системе необратимых процессов. Тогда $S = S(U, V, \xi_r, \mathbf{r}_i)$, т.е. приобретает способность изменяться в процессе релаксации системы. Однако тогда отпадает необходимость и в самом принципе возрастания энтропии, поскольку параметры ξ_r и \mathbf{r}_i справляются с этой задачей более эффективно. Использование в качестве критерия эволюции составляющих 2-й суммы (1), характеризующих изменение упорядоченной энергии системы, позволяет непосредственно указать на конкретную причину необратимости и к тому же отразить не только приближение системы по каждой присущей ей r -й или i -й сте-

пени свободы вследствие перехода упорядоченной энергии в неупорядоченную, но и удаление ее от равновесия, что особенно важно для понимания причин эволюции биологических систем [22]. Далее, энергетические критерии эволюции позволяют описать состояния частичного (неполного) равновесия, характеризующиеся прекращением одного из протекающих в системе процессов. Наконец, они позволяют отразить приближение к равновесию не только изолированных, но и неизолированных систем. Все это делает неэнтропийные критерии эволюции чрезвычайно удобным инструментом анализа биологических систем, намного превосходящим энтропию по своим возможностям и устраняющим их вопиющее противоречие с теорией их эволюции [23].

Возможность заменить принцип возрастания энтропии более удобными энергетическими критериями эволюции смещает «центр тяжести» 2-го начала термодинамики в сторону принципа исключенного вечного двигателя 2-го рода. При этом открывается возможность обосновать все положения этого принципа, не прибегая к его постулированию. Последнее чрезвычайно важно в связи с появившимися в термодинамике ошибочными утверждениями о неприменимости этого принципа к открытым (нециклическим) тепловым машинам [24], системам с отрицательной абсолютной температурой [7,8] и к релятивистским тепловым машинам (с быстро движущимся источником тепла) [6,8]. Тем самым обнаруживается несостоятельность попыток «сужения идеи о невозможности создания вечного двигателя 2-го рода до утверждения об исключительности свойств источников тепла» [20]. Дальнейшее развитие этой идеи приводит к пониманию единства процессов преобразования энергии в тепловых и нетепловых, циклических и нециклических, прямых и обратных машинах [25] и к теории подобия протекающих в них процессов [26]. При этом остаются справедливыми пути повышения термодинамической эффективности тепловых машин, диктуемые 2-м началом термодинамики [16].

4. Третье начало классической термодинамики.

Это начало касается все той же энтропии и утверждает, что по мере приближения к абсолютному нулю температур *энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния* Θ_i и в пределе при $T = 0$ принимает одно и то же для всех систем значение, которое можно принять равным нулю [8]. На этом основании этот опытный факт часто трактуется как «*принцип недостижимости абсолютного нуля температур*» [27].

Практическое значение третьего начала состоит в том, что оно резко упрощает вычисление термодинамических функций. До установления этого закона для вычисления энтропии необходимо было знать кроме температурной зависимости изохорной C_V и изобарной C_P теплоемкости также термическое уравнение состояния исследуемого объекта. Теперь последнее стало излишним, поскольку энтропия в текущем состоянии могла быть найдена путем интегрирования выражений

$$S(T, V) = \int (C_V/T) dT ; S(T, p) = \int (C_P/T) dT \quad (7)$$

от абсолютного нуля температуры. Поскольку по третьему началу энтропия при любой температуре конечна, интегралы (7) должны быть сходящимися, а теплоемкости C_V и C_P при $T \rightarrow 0$ приближаться к нулю быстрее температуры.

Вместе с тем третье начало имеет и немаловажное теоретическое значение в связи с трактовкой его как принципа недостижимости абсолютного нуля температур. С позиций равновесной термодинамики, к такому выводу можно прийти, учитывая, что с приближением к абсолютному нулю температуры все изотермические процессы становятся одновременно и адиабатическими. Следовательно, при $T = 0$ теплообмен становится невозможным и достичь этого состояния путем обратимого теплообмена уже невозможно. Это становится особенно ясным с учетом необратимости теплообмена, т.е. того, что для осуществления теплообмена необходимо наличие перепада температур между ней и окру-

жающей средой. В таком случае для достижения абсолютного нуля температуры необходимо иметь тела с температурой ниже нуля, которых в природе не существует. В этом и состоит недостижимость абсолютного нуля в трактовке В. Нернста, предпочитавшего не употреблять понятия энтропии [27].

Отсюда, однако, еще не следует невозможности как угодно приблизиться к абсолютному нулю каким-либо другим путем. Понизить какой-либо потенциал Ψ_i (в том числе температуру T) можно, изменяя одну из действующих в системе термодинамических сил X_i . На этом основан, в частности, метод получения сверхнизких температур путем резкого (адиабатического) размагничивания. Этот метод, предложенный в 1926 г. Дебаем и Джоком, базируется на магнитокалорическом эффекте – явлении понижения температуры магнетика T при понижении его намагниченности Z_m . Нетрудно заметить, что в рамках равновесной термодинамики справедлива лишь трактовка этого принципа, данная ему Нернстом. Что же касается традиционной экстраполяции этого принципа до утверждения недостижимости абсолютного нуля температур никаким другим путем, то её следует признать необоснованной. Во-первых, путем адиабатического размагничивания в настоящее время уже достигнуты температуры в миллионные доли градуса, так что следует говорить скорее об асимптотической достижимости абсолютного нуля температур (в результате бесконечной последовательности циклов размагничивания). Во-вторых, доказательство недостижимости абсолютного нуля температур равноценно утверждению о «неуничтожимости» тепловой формы движения. С общенаучной точки зрения это означало бы признание существования Создателя, сотворившего тепловую форму энергии раз и навсегда. В действительности тепловая энергия является следствием взаимосвязи кинетической и потенциальной энергии хаотического движения частиц, составляющих систему. Это подтверждается зависимостью внутренней энергии вещества $U(T, V)$ как от температуры T , так и от объема V , являющихся их мерой. Это означает, что тепловая энергия как таковая должна вырождаться дважды: при бесконечно большом сжатии, т.е. по мере уменьшения кинетической энергии всех видов движения частиц, т.е. $U = U(V)$, и при бесконечном расширении вещества, т.е. по мере исчезновения потенциальной энергии их взаимодействия, т.е. $U = U(T)$. Оба эти случая реализуются во Вселенной: первый – при коллапсе, второй – при взрыве сверхновой и превращении вещества в излучение. Возможность существования во Вселенной подсистем (в том числе эфира), не обладающих тепловой формой движения, делает применение законов термодинамики к ней как целому недопустимой экстраполяцией [28]. Здесь на смену термодинамике должна прийти энергодинамика, утверждающая возможность бесконечно длительного развития Вселенной, минуя состояние равновесия.

Такое построение термодинамики не только устраняет все упомянутые выше паралогизмы, но и открывает перед ней новые перспективы ее приложения к физико-химическим, биологическим, космологическим и т.п. системам [11].

Литература

1. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. Изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1981.
2. Эйнштейн А. Творческая биография // Физика и реальность. – М.: Наука, 1985. – С. 131...166.
3. Клаузиус Р. Механическая теория теплоты. // Второе начало термодинамики. – М.: Гостехиздат, 1934. – С.63...99.
4. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Ч.3. О равновесии гетерогенных веществ.: Пер. с англ. – М. –Л.: Гостехиздат, 1950.
5. Кедров Б.М. Парадокс Гиббса. // М.: Наука, 1969.
6. Кричевский Р.И. Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970.
7. Базаров И.П. Термодинамика. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1991.
8. Вукалович М.П., Новиков И.И. Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968.

9. *Де Гроот С.Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: Гос. Изд. – во техн. – теор. лит., 1956, 280 с.
10. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974, 304 с.
11. *Эткин В.А.* Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) – СПб.; «Наука», 2008.- 409 с.
12. *Эткин В.А.* Устранение неопределенности понятия энергии (Elimination of uncertainty concept of energy). <http://vixra.org/abs/1408.0130>. 20/08/2014.
13. *Etkin . V.A.* Methodological principles of modern thermodynamics. <http://arxiv.org/abs/1401.0550> (02.01.2014).
14. *Эткин В.А.* Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. – Саратов: Изд. –во СГУ, 1991, 168с.
15. *Эткин В.А.* Parameters of Spatial Heterogeneity of Non-Equilibrium Systems. [viXra:1205.0087](http://vixra.org/abs/1205.0087).
16. *Эткин В.А.* Синтез основ инженерных дисциплин (энергодинамический подход к интеграции знаний). – Lambert Academic Publishing, 2011.-290 с.
17. *Путилов К.А.* Термодинамика. Изд.2-е. –М.: Наука. 1971. 375 с.
18. *Каратеодори К.* Об основах термодинамики // Развитие современной физики. – М.: Наука, 1964. – С.188...223.
19. *Афаносьева – Эренфест Т.А.* Необратимость, односторонность и 2–е начало термодинамики.//Журн. прикл. физ.,1928.–Т.5.– Вып. 3–4. –С.3...30.
20. *Гухман А.А.* Об основаниях термодинамики. Изд. 2-е. –М.: Энергоатомиздат, 1986.
21. *Эткин В.А.* О недоказуемости принципа возрастания энтропии в рамках равновесной термодинамики. <http://www.sciteclibrary.ru/texts/rus/stat/st5883.pdf>.
22. *Эткин В.А.* Ахиллесова пята термодинамики. http://www.etkin.iri-as.org/napravlen/08td/ahiles_hill.pdf 03.04.2014.
23. *Эткин В.А.* Неэнтропийные критерии эволюции сложных систем. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/9816.html>. 13.09.2007.
24. *Мамонтов М.А.* Основы термодинамики тел переменной массы. – Тула, 1970.
25. *Эткин В.А.* О единстве законов преобразования энергии. http://samlib.ru/editors/e/etkin_w_a/oedinstvezakonovpreobrazovaniyaenergii.shtm. 15.01.2005.
26. *Эткин В.А.* Теория подобия энергетических установок. /Сборник научных трудов «Проблемы теплоэнергетики», Саратов, 2012.Вып.2. С.10-19.
27. *Нернст В.* Теоретические и опытные основания нового теплового закона. – М. – Л.: Гиз, 1929.
28. *Эткин В.А.* Энергодинамика и эволюция Вселенной. http://samlib.ru/editors/e/etkin_w_a/energodinamikaievjluzijavselennoy.shtml. 06.01.2010.